

[First Hit](#) [Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)

End of Result Set

☐ [Generate Collection](#) [Print](#)

L1: Entry 2 of 2

File: DWPI

Nov 2, 1999

DERWENT-ACC-NO: 2000-033880

DERWENT-WEEK: 200009

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Non-cyan group silver plating liquid for ornamental goods, electronic components - comprises aqueous solution of active ingredients such as soluble silver compound and pyridines

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

OKUNO PHARM IND KK.

OKUP

PRIORITY-DATA: 1998JP-0111643 (April 22, 1998)

[Search Selected](#)

[Search ALL](#)

[Clear](#)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> JP 11302893 A	November 2, 1999		009	C25D003/46

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 11302893A	April 22, 1998	1998JP-0111643	

INT-CL (IPC): C25 D 3/46

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 11302893A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - The silver plating liquid consists of an aqueous solution of soluble silver compound and pyridines that are active ingredients.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for silver plating method.

USE - For ornamental goods, electronic components.

ADVANTAGE - Safety is enhanced as the plating liquid does not contain harmful cyanide compound. Silver replaces metals such as copper without precipitation. The silver plating acquires excellent adhesion, corrosion resistance and wear resistance characteristics. The gloss and external appearance of the plating is improved by adding specific additives. The bath stability of the plating is improved by adding hydantoin compound.

BEST AVAILABLE COPY

[First Hit](#)[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)☐ [Generate Collection](#)[Print](#)

L1: Entry 1 of 2

File: JPAB

Nov 2, 1999

PUB-NO: JP411302893A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11302893 A

TITLE: NON-CYANIDE SILVER ELECTROPLATING LIQUID

PUBN-DATE: November 2, 1999

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

NISHIHAMA, YUKIO

YOSHIKAWA, SHUICHI

KUDO, KIMIKO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

OKUNO CHEM IND CO LTD

APPL-NO: JP10111643

APPL-DATE: April 22, 1998

INT-CL (IPC): C25 D 3/46

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a non-cyanide silver electroplating liquid which does not contain a cyanide compd., has good stability and can form a silver plating film having excellent adhesion property, appearance, etc.

SOLUTION: This non-cyanide silver electroplating liquid contains a soluble silver compd. and pyridines as an effective component and further, if necessary, it contains at least one kind of an additive selected from soluble metal compds., nonion surfactants, polyamine compds., cyclic nitrogen-contg. compds., sulfur compds. and amino acid derivs. A silver plating method is carried out by electrolyzing a material to be plated as a cathode in the non-cyanide silver electroplating liquid.

COPYRIGHT: (C) 1999, JPO

[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-302893

(43) 公開日 平成11年(1999)11月2日

(51) Int.Cl.⁴
C 2 5 D 3/46

識別記号

F I
C 2 5 D 3/46

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-111643

(22) 出願日 平成10年(1998)4月22日

(71) 出願人 591021028
奥野製薬工業株式会社
大阪府大阪市中央区道修町4丁目7番10号
(72) 発明者 西浜 幸男
大阪府大阪市鶴見区放出東1丁目10番25号
奥野製薬工業株式会社内
(72) 発明者 吉川 修一
大阪府大阪市鶴見区放出東1丁目10番25号
奥野製薬工業株式会社内
(72) 発明者 工藤 喜美子
大阪府大阪市鶴見区放出東1丁目10番25号
奥野製薬工業株式会社内
(74) 代理人 弁理士 三枝 英二 (外10名)

(54) 【発明の名称】 非シアン系電気銀めっき液

(57) 【要約】

【課題】シアン化合物を含有しない非シアン系電気銀めっき液であって、安定性が良好であり、密着性、外観等に優れた銀めっき皮膜を形成できる電気銀めっき液を提供する。

【解決手段】可溶性銀化合物及びピリジン類を有効成分として含有し、更に、必要に応じて、可溶性金属化合物、ノニオン性界面活性剤、ポリアミン化合物、環状含窒素化合物、硫黄化合物およびアミノ酸誘導体から選ばれた少なくとも一種の添加剤を配合した非シアン系電気銀めっき液、並びに該非シアン系電気銀めっき液中で、被めっき物を陰極として電解することを特徴とする銀めっき方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 可溶性銀化合物及びピリジン類を含有する水溶液からなる非シアン系電気銀めっき液。

【請求項2】 ピリジン類が、ピリジン、ピリジルアルコール、アミノピリジン、アルキル(C₁~C₃)ピリジン、ピリジンカルボン酸類、ピリジンジカルボン酸類、ピリジントリカルボン酸類、ピリジンテトラカルボン酸類、ピリジンスルホン酸類及びピリジンのアミド誘導体から選ばれた少なくとも一種である請求項1に記載の非シアン系電気銀めっき液。

【請求項3】 可溶性銀化合物を銀金属量として0.1~100g/l含有し、ピリジン類を銀イオン1モルに対して2モル以上含有する請求項1又は2に記載の非シアン系電気銀めっき液。

【請求項4】 更に、As、Bi、Co、Cd、In、Ni、Pb、Pd、Se、Sb、Te及びTlから選ばれた少なくとも一種の金属の可溶性化合物、ホリアミン化合物、環状含窒素化合物、硫黄化合物、ノニオン性界面活性剤並びにアミノ酸類から選ばれた少なくとも一種を0.01mg~10g/l含有する請求項1~3のい

【請求項5】 ホリアミン化合物が、エチレンジアミン類、エチレンジアミン類の酢酸誘導体、該酢酸誘導体の塩、及びポリエチレンジアミン類から選ばれた少なくとも一種である請求項4に記載の非シアン系電気銀めっき液。

【請求項6】 環状含窒素化合物が、環の構成成分として窒素原子を少なくとも一個含む、単環式又は多環式の化合物である請求項4に記載の非シアン系電気銀めっき液。

【請求項7】 硫黄化合物が、チオシアン酸塩、チオ硫酸塩、チオ尿素類、チアゾール類、メルカプトベンゾイミダゾール類、チオアルコール類、チオカルボン酸類、チオカルバミン酸類、チオサリチル酸及びメルカプトコハク酸から選ばれた少なくとも一種である請求項4に記載の非シアン系電気銀めっき液。

【請求項8】 アミノ酸類が、 α -アミノ酸及び α -アミノ酸のアルカリ金属塩から選ばれた少なくとも一種である請求項4に記載の非シアン系電気銀めっき液。

【請求項9】 ヒダントイン、1-メチルヒダントイン、1,3-ジメチルヒダントイン、5,5-ジメチルヒダントイン、1-メチロール-5,5-ジメチルヒダントイン及びアラントインから選ばれた少なくとも一種のヒダントイン化合物を1~200g/l含有する請求項1~8のいずれかに記載の非シアン系電気銀めっき液。

【請求項10】 ピリジン類を有効成分とする非シアン系電気めっき液用キレート剤。

【請求項11】 As、Bi、Co、Cd、In、Ni、Pb、Pd、Se、Sb、Te及びTlから選ばれ

た少なくとも一種の金属の可溶性化合物、ホリアミン化合物、環状含窒素化合物、硫黄化合物、ノニオン性界面活性剤並びにアミノ酸類から選ばれた少なくとも一種を有効成分とする、可溶性銀化合物及びピリジン類を含有する非シアン系電気銀めっき液用添加剤。

【請求項12】 請求項1~9のいずれかに記載の非シアン系電気銀めっき液中で、被めっき物を陰極として電解することを特徴とする銀めっき方法。

【請求項13】 請求項1~9のいずれかに記載の非シアン系電気銀めっき液中で、被めっき物を陰極として電解して銀めっき皮膜を形成して得られる銀めっき皮膜形成品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非シアン系電気銀めっき液、非シアン系電気銀めっき液用添加剤、銀めっき方法、及び銀めっき皮膜形成品に関する。

【0002】

【従来の技術】銀めっきは、古くから装飾目的や電子産業分野において広く利用されており、従来は、殆どがシアンイオンを含有するめっき液が使用されてきた。しかしながら、シアン化合物には強い毒性があり、排水の処理、薬品の管理、作業時の安全管理等に問題が生じるため、取り扱いに注意が必要である。このため、シアン化合物を含有しない非シアン系の銀めっき液が望まれている。

【0003】非シアン系銀めっき液については、銀が貴金属であることから、浴中で分解して沈殿を生じ易く、めっき液の安定性に課題があり、また、銅等の素材に対して銀が置換析出し易いため、密着性のある皮膜が得られに難いという欠点がある。

【0004】近年では、幾つかの非シアン系銀めっき液が提案されている。例えば、特公平5-75837号公報では、有機スルホン酸銀、硝酸銀、塩化銀及びヨウ化カリウムを含有する水溶液に、スルファニル酸誘導体を配合しためっき液が報告されている。しかしながら、この銀めっき液は、形成される皮膜は無光沢であり、また、めっき液の安定性や電導性を維持するためにヨウ化カリウムを大量に配合する必要があるために、従来のシアン浴に比べて非常にコストが高いという欠点がある。

【0005】特開平6-330372号公報には、無機酸銀、ヒダントイン化合物及び電導塩を含む水溶液に、平滑剤を配合しためっき液が報告されている。しかしながら、このめっき液から形成される皮膜は、無光沢であり、使用できる範囲が限定されている。

【0006】特開平9-256185号公報には、上記した特開平6-330372号公報に記載されためっき液に、さらに光沢度調整剤としてスルフィン化合物を配合しためっき液が記載されている。このめっき液からは、半光沢皮膜が形成されるものの、めっき皮膜の表面

にムラが発生しやすく、満足のいく外観が得られ難いという欠点がある。

【0007】さらに、特開平7-166391号公報には、有機スルホン酸銀塩、コハク酸イミド又はその誘導体及び緩衝剤を含む水溶液に、界面活性剤を配合しためっき液が記載されている。このめっき液からは、光沢皮膜が形成されるが、外観ムラが発生しやすく、しかも主キレート成分が液中で不安定で、適応できるpHが狭く、加水分解等により浴寿命が短くなるという欠点がある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の主な目的は、シアン化合物を含有しない非シアン系電気銀めっき液であって、浴安定性が良好であり、密着性、外観等に優れた銀めっき皮膜を形成できる電気銀めっき液を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記の如き従来技術の問題点を解決するため鋭意研究を重ねてきた。その結果、可溶性銀化合物とビリジンを有効成分として含有するめっき液は、浴中で有効成分が安定であるために浴寿命が長く、しかも銅等の素材金属に対して銀が置換析出することがなく、密着性のある銀めっき皮膜を形成できることを見出した。更に、該めっき液に特定の添加剤を配合した場合には、めっき皮膜の平滑性が向上して、非常に良好な外観の銀めっき皮膜を形成することが可能となることを見出し、ここに本発明を完成するに至った。

【0010】即ち、本発明は、下記の非シアン系電気銀めっき液、非シアン系電気銀めっき液用添加剤、銀めっき方法、及び銀めっき皮膜形成品を提供するものである。

【0011】(1) 可溶性銀化合物及びビリジン類を含有する水溶液からなる非シアン系電気銀めっき液。

【0012】(2) ビリジン類が、ビリジン、ビリジアルコール、アミノビリジン、アルキル(C₁~C₃)ビリジン、ビリジカルボン酸類、ビリジンジカルボン酸類、ビリジントリカルボン酸類、ビリジンテトラカルボン酸類、ビリジンスルホン酸類及びビリジンのアミド誘導体から選ばれた少なくとも一種である上記項1に記載の非シアン系電気銀めっき液。

【0013】(3) 可溶性銀化合物を銀金属量として0.1~100g/l含有し、ビリジン類を銀イオン1モルに対して2モル以上含有する上記項1又は2に記載の非シアン系電気銀めっき液。

【0014】(4) 更に、As、Bi、Co、Cd、In、Ni、Pb、Pd、Se、Sb、Te及びTlから選ばれた少なくとも一種の金属の可溶性化合物、ホリアミン化合物、環状含窒素化合物、硫黄化合物、ノニオン性界面活性剤並びにアミノ酸類から選ばれた少なくと

も一種を0.01mg/l~10g/l含有する上記項1~3のいずれかに記載の非シアン系電気銀めっき液。

【0015】(5) ホリアミン化合物が、エチレンジアミン類、エチレンジアミン類の酢酸誘導体、該酢酸誘導体の塩、及びポリエチレンジアミン類から選ばれた少なくとも一種である上記項4に記載の非シアン系電気銀めっき液。

【0016】(6) 環状含窒素化合物が、環の構成成分として窒素原子を少なくとも一個含む、単環式又は多環式の化合物である上記項4に記載の非シアン系電気銀めっき液。

【0017】(7) 硫黄化合物が、チオシアン酸塩、チオ硫酸塩、チオ尿素類、チアゾール類、メルカプトベンゾイミダゾール類、チオアルコール類、チオカルボン酸類、チオカルバミン酸類、チオサリチル酸及びメルカプトコハク酸から選ばれた少なくとも一種である上記項4に記載の非シアン系電気銀めっき液。

【0018】(8) アミノ酸類が、 α -アミノ酸及び α -アミノ酸のアルカリ金属塩から選ばれた少なくとも一種である上記項4に記載の非シアン系電気銀めっき液。

【0019】(9) ヒダントイン、1-メチルヒダントイン、1,3-ジメチルヒダントイン、5,5-ジメチルヒダントイン、1-メチロール-5,5-ジメチルヒダントイン及びアラントインから選ばれた少なくとも一種のヒダントイン化合物を1~200g/l含有する上記項1~8のいずれかに記載の非シアン系電気銀めっき液。

【0020】(10) ビリジン類を有効成分とする非シアン系電気銀めっき液用キレート剤。

【0021】(11) As、Bi、Co、Cd、In、Ni、Pb、Pd、Se、Sb、Te及びTlから選ばれた少なくとも一種の金属の可溶性化合物、ホリアミン化合物、環状含窒素化合物、硫黄化合物、ノニオン性界面活性剤並びにアミノ酸類から選ばれた少なくとも一種を有効成分とする、可溶性銀化合物及びビリジン類を含有する非シアン系電気銀めっき液用添加剤。

【0022】(12) 上記項1~9のいずれかに記載の非シアン系電気銀めっき液中で、被めっき物を陰極として電解することを特徴とする銀めっき方法。

【0023】(13) 上記項1~9のいずれかに記載の非シアン系電気銀めっき液中で、被めっき物を陰極として電解して銀めっき皮膜を形成して得られる銀めっき皮膜形成品。

【0024】

【発明の実施の形態】本発明の非シアン系電気銀めっき液は、可溶性銀化合物及びビリジン類を有効成分として含有する水溶液である。この銀めっき液は、液中において有効成分の安定性が良いために長寿命であり、しかも銅などの素材金属に対して銀が置換析出することがな

く、電気めっき法によって、密着性の良好な銀めっき皮膜を形成できる。また、このめっき液は、添加剤を配合しない場合であっても、めっき液の浴温を高くすることによって、半光沢から光沢皮膜を容易に形成できるので、広範囲の用途に用いることができる。

【0025】本発明の銀めっき液では、可溶性銀化合物としては、めっき液に可溶性銀化合物であれば特に限定はなく使用できる。この様な可溶性銀化合物の具体例としては、硝酸銀、硫酸銀等の無機酸銀、酢酸銀、酒石酸銀、有機スルホン酸銀等の有機酸銀等を挙げることができる。また、酸を含有する水溶液中で酸化銀を溶解して得られる銀含有水溶液を銀化合物として用いることもできる。可溶性銀化合物は、一種単独又は2種以上混合して用いることができる。可溶性銀化合物としては、無機酸銀が好ましく、特に、硝酸銀は溶解度が高く、幅広い濃度範囲のめっき液を調製できる点で有利である。

【0026】ビリジン類は、めっき浴中では銀のキレート成分として作用するものであり、これを配合することによって、浴中の銀イオンが十分に錯化されて安定性が良好になり、銅等の素材に対する銀の置換析出や沈殿の発生を防止できる。

【0027】本発明では、ビリジン類としては、めっき液中に可溶性のものであれば特に限定なく使用でき、ビリジンの他に、ビリジンの各種誘導体を用いることができる。ビリジン類の具体例としては、例えば、ビリジン；2-ビリジンメタノール、3-ビリジンメタノール、4-ビリジンメタノール、2, 6-ビリジンジメタノール、2-ビリジンエタノール、4-ビリジンエタノール、6-メチル-2-ビリジンエタノール、5-エチル-2-ビリジンエタノール等のビリジルアルコール；2-アミノビリジン、3-アミノビリジン、4-アミノビリジン、2, 3-ジアミノビリジン、2, 5-ジアミノビリジン、2, 6-ジアミノビリジン、2, 3, 6-トリアミノビリジン等のアミノビリジン； α -ピコリン、 β -ピコリン、 γ -ピコリン、2-エチルビリジン、3-エチルビリジン、4-エチルビリジン、2-プロピルビリジン、4-プロピルビリジン、2, 4-ルチジン、2, 6-ルチジン、2, 4, 6-コリジン等のアルキル(C₁~C₃)ビリジン；ピコリン酸、ニコチン酸、イソニコチン酸等のビリジンカルボン酸、これらのビリジンカルボン酸のアルカリ金属(Na, K)塩等のビリジンカルボン酸類；ケリダム酸、キノリン酸、ルチジン酸、イソシンコメロン酸、ジピコリン酸、シンコメロン酸、ジニコチン酸等のビリジンジカルボン酸、これらのビリジンジカルボン酸のアルカリ金属(Na, K)塩等のビリジンジカルボン酸類；2, 3, 5-ビリジントリカルボン酸、2, 3, 6-ビリジントリカルボン酸等のビリジントリカルボン酸、これらのビリジントリカルボン酸のアルカリ金属(Na, K)塩等のビリジントリカルボン酸類；2, 3, 4, 6-ビリジンテトラカルボン酸等

のビリジンテトラカルボン酸、これらのビリジンテトラカルボン酸のアルカリ金属(Na, K)塩等のビリジンテトラカルボン酸類；ビリジン-2-スルホン酸、ビリジン-3-スルホン酸、ビリジン-4-スルホン酸等のビリジンスルホン酸、これらのビリジンスルホン酸のアルカリ金属(Na, K)塩等のビリジンスルホン酸類；ピコリン酸アミド、ニコチン酸アミド、イソニコチン酸アミド、ビリジン-3-スルホン酸アミド等のビリジンのアミド誘導体；2-ヒドロキシビリジン、3-ヒドロキシビリジン、4-ヒドロキシビリジン、2, 6-ジヒドロキシビリジン等のヒドロキシビリジン；2-クロロビリジン、4-クロロビリジン、2, 6-ジクロロビリジン等のハロゲン化ビリジン；ピコリンアルデヒド、ニコチンアルデヒド、イソニコチンアルデヒド等のビリジンアルデヒド等を用いることができる。これらのビリジン類は、一種単独又は2種以上混合して用いることができる。本発明では、ビリジン類としては、特に、ビリジン、ビリジルアルコール、アミノビリジン、アルキル(C₁~C₃)ビリジン、ビリジンカルボン酸類、ビリジンジカルボン酸類、ビリジントリカルボン酸類、ビリジンテトラカルボン酸類、ビリジンスルホン酸類、ビリジンのアミド誘導体等が好適である。

【0028】本発明のめっき液における可溶性銀化合物の配合量は、特に限定的ではなく、めっき条件等に応じて適宜設定すればよく、通常、銀金属量として、0.1~100g/l程度の広い範囲で使用可能である。

【0029】特に、本発明のめっき液を用いて、バレルめっき方法、ラックめっき方法などによって銀めっきを行う場合には、可溶性銀化合物の配合量は、銀金属量として、0.1~50g/l程度とすることが好ましく、ジェットめっき等の高速めっき方法を採用する場合には、銀金属量として、20~100g/l程度とすることが好ましい。

【0030】本発明のめっき液において、銀化合物の配合量が少なすぎると、析出効率が低下して所定の膜厚を得ることが困難となり、しかも、析出皮膜が粗雑になる場合があるために作業条件に制約が生じるので好ましくない。一方、銀化合物の濃度が高すぎると、めっき液からの銀化合物の持ち出し量が増大するために経済的に望ましくない。

【0031】ビリジン類の配合量は、めっき浴中の銀イオン1モルに対して、2モル程度以上とすることが好ましく、4モル程度以上とすることがより好ましい。ビリジン類の配合量が少なすぎる場合には、銀が十分に錯化されないため、銅等の素材に対する銀の置換析出が生じ易くなり、また、沈殿が発生し易くなってめっき液の安定性が低下するので好ましくない。ビリジン類の配合量の上限については、配合量が多い程めっき液の安定性は向上するために特に限定はなく、使用するビリジン類の溶解度までとすることができ、ビリジン類の濃度が

高すぎると、めっき作業時にめっき液からの持ち出し量が増大するので、通常、銀イオン1モルに対して20モル程度以下の使用量とすればよい。

【0032】本発明の銀めっき液では、更に、必要に応じて、添加剤として、可溶性金属化合物、ノニオン性界面活性剤、ホリアミン化合物、硫黄化合物、環状含窒素化合物、及びアミノ酸類から選ばれた少なくとも一種を配合することができる。これらの成分は、いずれも析出皮膜の平滑性を向上させる働きをするものであり、これらの成分を配合することによって、形成されるめっき皮膜の外観をより向上させることができ、めっき液の液温が低い場合であっても、光沢の良好なめっき皮膜を形成することが可能となる。このため、これらの成分の種類、配合量などを適宜調整することによって、半光沢から鏡面光沢の広い範囲に亘って、めっき皮膜の外観を簡単に調整できる。

【0033】可溶性金属化合物としては、As、Bi、Co、Cd、In、Ni、Pb、Pd、Se、Sb、Te及びTlから選ばれた少なくとも一種の金属の可溶性化合物を用いればよい。可溶性化合物の種類としては、硫酸塩、硝酸塩等の無機塩、酸化物、水酸化物等を例示できる。これらの可溶性金属化合物は、一種単独又は2種以上混合して用いることができる。特に、As、Bi、Se、Sb、Te等の金属の可溶性化合物が好ましい。

【0034】ノニオン性界面活性剤としては、めっき液に可溶なものであれば特に限定なく使用できる。ノニオン性界面活性剤としては、HLBが11程度以上のものが好適であり、具体例としては、ポリエチレングリコール（分子量：1000～10000）、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンスチレン化フェノール、ポリオキシプロピレンポリオキシエチレン重合体（分子量：1000～5000）等を挙げることができる。ノニオン性界面活性剤は、一種単独又は2種以上混合して用いることができる。

【0035】ホリアミン化合物としては、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン等のエチレンジアミン類、エチレンジアミン4酢酸、ジエチレントリアミン5酢酸、トリエチレントトラミン6酢酸等のエチレンジアミン類の酢酸誘導体、該酢酸誘導体のアルカリ金属（Na、K）塩等のエチレンジアミン類及びその誘導体；ポリエチレンジアミン（分子量：100～10000）等のポリエチレンジアミン類などを用いることが出来、これらの成分を一種単独又は二種以上混合して配合することができる。特に、ポリエチレンジアミン（分子量：100～10000）が好適である。

【0036】環状含窒素化合物としては、環の構成成分として窒素原子を少なくとも一個含む、単環式又は多環

式の化合物を使用できる。この様な化合物の具体例としては、イミダゾール、1-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、ベンズイミダゾール等のイミダゾール類；トリアゾール、1, 2, 3-ベンゾトリアゾール等のトリアゾール類；2, 2, -ビビリジル、o-フェナントロリン等を例示できる。特にベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾール、ビビリジル、o-フェナントロリン等が好適である。環状含窒素化合物は、一種単独又は2種以上混合して用いることができる。

【0037】硫黄化合物としては、チオシアン酸カリウム、チオシアン酸ナトリウム等のチオシアン酸塩；チオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸カリウム等のチオ硫酸塩；チオ尿素、エチレンチオ尿素等のチオ尿素誘導体；チアゾール、アミノチアゾール、ベンゾチアゾール、メルカプトベンゾチアゾール、これらのアルカリ金属（Na、K）塩、メルカプトベンゾチアゾールのシクロヘキシルアミン塩、メルカプトベンゾチアゾールの酢酸誘導体、そのアルカリ金属（Na、K）塩、メルカプトベンゾチアゾールのプロピオン酸誘導体、そのアルカリ金属（Na、K）塩、メルカプトベンゾチアゾールのプロパンスルホン酸誘導体、そのアルカリ金属（Na、K）、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド等のベンゾチアゾリルスルフェンアミド誘導体等のチアゾール類；2-メルカプトベンゾイミダゾール等のメルカプトベンゾイミダゾール類；チオグリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、チオプロパノール、チオジプロパノール、ジチオジプロパノール等のチオアルコール類；チオグリコール酸、チオジグリコール酸、ジチオジグリコール酸、チオプロピオン酸、チオジプロピオン酸、ジチオジプロピオン酸等のチオカルボン酸、これらのチオカルボン酸のアルカリ金属（Na、K）塩等のチオカルボン酸類；ジエチルジチオカルバミン酸、そのアルカリ金属（Na、K）塩等のジチオカルバミン酸類；チオサリチル酸、メルカプトコハク酸等を例示できる。硫黄化合物は、一種単独又は二種以上混合して用いることができる。これらの硫黄化合物の中で、特に、チオシアン酸塩、チオ硫酸塩、チオ尿素、エチレンチオ尿素、メルカプトベンゾイミダゾール、メルカプトベンゾチアゾール、チオアルコール類、チオプロピオン酸、チオジプロピオン酸、ジエチルジチオカルバミン酸、チオサリチル酸、メルカプトコハク酸等が好適である。

【0038】アミノ酸類としては、芳香環、複素環等の環状構造を含む環状 α -アミノ酸、オキシ α -アミノ酸、含硫黄 α -アミノ酸等の α -アミノ酸、これらの α -アミノ酸のアルカリ金属（Na、K）塩などの α -アミノ酸類を用いることが好適である。これらのアミノ酸類の具体例としては、チロシン、プロリン、オキシプロリン、チオプロリン、フェニルアラニン、メチオニン、シスチン、システイン、システインメチルエステル、シ

ステインエチルエステル、アセチルシステイン等のシステイン誘導体、ヒスチジン、トリプトファン、スレオニン、セリン等を挙げることができる。アミノ酸類は、一種単独又は二種以上混合して用いることができる。これらのアミノ酸類の内、特に、ヒスチジン、トリプトファン等が好適である。

【0039】可溶性金属化合物、ノニオン性界面活性剤、ポリアミン化合物、硫黄化合物、環状含窒素化合物及びアミノ酸類から選ばれた添加剤は、一種単独又は二種以上混合して用いることができ、それぞれの化合物の溶解度まで配合可能であるが、過剰になると沈殿が生成する場合があります、経済的にも好ましくない。このため上記添加剤成分の配合量の合計量の上限は、10g/l程度とすることが好ましい。また、これらの成分の配合効果を十分に生じさせるためには、各成分の配合量は、0.01mg/l程度以上とすれば良い。これらの点から、可溶性金属化合物、ノニオン性界面活性剤、ポリアミン化合物、環状含窒素化合物、硫黄化合物およびアミノ酸誘導体から選ばれた少なくとも一種の成分の配合量は、0.01mg/l~10g/l程度とすることが好ましい。

【0040】上記した成分の内、めっき皮膜の光沢性を向上させる効果が特に大きいものは、可溶性金属化合物、ポリアミン化合物、硫黄化合物、環状含窒素化合物などである。

【0041】上記した本発明の銀めっき液、即ち、可溶性銀化合物及びビリジンを有効成分として含有し、更に、必要に応じて、可溶性金属化合物、ノニオン性界面活性剤、ポリアミン化合物、環状含窒素化合物、硫黄化合物およびアミノ酸類から選ばれた少なくとも一種の添加剤を配合した非シアン系電気銀めっき液には、更に、必要に応じて、補助成分として、ヒダントイン、1-メチルヒダントイン、1,3-ジメチルヒダントイン、5,5-ジメチルヒダントイン、1-メチロール-5,5-ジメチルヒダントイン及びアラントインから選ばれた少なくとも一種のヒダントイン化合物を配合することができる。これらのヒダントイン化合物は、めっき浴中においてキレート成分として作用し、めっき液の浴安定性をさらに向上させる働きをする。

【0042】ヒダントイン化合物の配合量は、特に限定されないが、1~200g/l程度とすることが好ましい。

【0043】本発明の銀めっき液を調製する方法については、特に限定はないが、通常、ビリジン類を溶解した水溶液中に、銀化合物を添加して溶解し、その後目的とするpH値の調節することによって、安定なめっき液を得ることができる。

【0044】本発明の非シアン系電気銀めっき液を用いてめっきを行うには、常法に従って、めっき対象物をめっき液中に浸漬し、これを陰極として通電すればよい。

【0045】めっき液のpHは6以上とすることが好ましく、これを下回ると、銀化合物が十分に錯化されないため、銅などの素材に銀が置換析出する場合があります、また、沈殿が生成しやすくなって、めっき液の安定性が低下する傾向があるので好ましくない。一方、pHの上限は、特に限定されないが、通常、液管理の容易さ等の点からpH14程度以下とすることが好ましい。めっき液のpHを調整する方法は特に限定はないが、通常、水酸化アルカリ(Na, K)を用いて調整すればよい。

【0046】めっき液の浴温については、低温では銀の析出効率が低下する傾向があり、高温では液の蒸発により液面調節等の濃度管理が煩雑になるため、10~80℃程度とすることが好ましい。

【0047】特に、浴温を40℃以上としてめっきを行うと、上記した特定の添加剤成分を配合しない場合であっても、銀めっき皮膜の光沢が向上して、半光沢から光沢皮膜を任意に得ることができる。従って、可溶性銀化合物とビリジン類だけを有効成分として含有するめっき液であっても、めっき条件を調整するだけで半光沢から光沢を有する任意の外観のめっき皮膜を形成できる。また、上述した添加剤成分を配合しためっき液では、浴温が40℃未満でも良好な光沢を有するめっき皮膜を形成できるが、浴温を上げることによって、より良好な光沢を有するめっき皮膜を形成できる。

【0048】陰極電流密度は、めっき方法によって適宜設定することができ、通常のラックめっき又はバレルめっきを行う場合には、0.05~10A/dm²程度とすると良い。本発明めっき液の析出効率は、殆ど100%であるが、0.05A/dm²未満では、必要な膜厚を得るための時間が長くなるため、作業効率において好ましくない。また、10A/dm²以上においては、析出皮膜が粗雑になる等の外観不良が発生しやすくなる。

【0049】また、電子部品の部分めっき等に使用されるジェットめっきの様な強い液流動を行うめっき方法、いわゆる高速めっきを行う場合には、さらに高い電流密度まで使用可能であり、10~100A/dm²程度の電流密度とすることができ。

【0050】陽極としては、浴中の銀濃度の変動を抑制するために、可溶性の銀極板を用いることが好ましい。不溶性のTi/Pt電極等を用いる場合は、浴中の銀濃度が変動しやすく分析管理が煩雑になるため好ましくない。

【0051】本発明めっき液では、被めっき物について特に限定はなく、従来から銀めっきの対象とされていた各種物品に対して、良好な銀めっき皮膜を形成できる。代表的な銀めっきの目的としては、例えば、装身具等の装飾性向上や、電子部品の接点部分のボンディング性向上等の目的が挙げられる。銀めっきの下地の材質についても従来の銀めっきと同様に導電性を有するものであればよく、例えば、電子部品の接点部分等では、銅、銅合

金等を下地金属とする場合が多い。また、装飾を目的とする場合等には、従来と同様に、下地めっきとして銅めっき皮膜などを形成した後、銀めっきを行ってもよい。

【0052】

【発明の効果】本発明の銀めっき液は、有害なシアン化合物を含有しない安全性の高いめっき液であり、しかも浴安定性が良好であって、銅等の素材に対して銀が置換析出することなく、密着性、耐食性、耐磨耗性等に優れた良好な銀めっき皮膜を形成できる。更に、該めっき液に特定の添加剤を配合した場合には、めっき皮膜の外観をより良好にすることができ、無光沢から鏡面光沢までの任意の外観の銀めっき皮膜を簡単に形成することができる。

【0053】また、ヒダントイン化合物を配合した場合には、浴安定性がより向上する。

【0054】

【実施例】以下に、実施例を示して本発明をさらに詳細*

*に説明する。

【0055】実施例1～10

表面を研磨した2.5×2.5cmの銅板を被めっき物として、アルカリ性浸漬脱脂液（商標名：エースクリーン850、奥野製薬工業（株）製）中に50℃で2分間浸漬した後、アルカリ性陰極電解脱脂液（商標名：トップクリーナーE、奥野製薬工業（株）製）中で室温で陰極電流密度5A/dm²で30秒間電解脱脂を行い、次いで5%硫酸水溶液中に室温で10秒間浸漬して酸活性化を行なった後、下記表1及び表2に示す各組成の銀めっき液を用いて銀めっきを行った。銀めっきは、揺動装置を用いて、被めっき物を3m/分の速度で動かしながら、0.5A/dm²、1.0A/dm²及び3.0A/dm²の三種類の陰極電流密度で5μmの膜厚となるまで行った。

【0056】

【表1】

成 分 (g/l)	実 施 例				
	1	2	3	4	5
硝酸銀	20	40	30	30	30
ピリジン	50				20
2-アミノピリジン			50		
ニコチン酸		300	200	200	300
α-ピコリン	50				
亜テルル酸			0.001		
酒石酸アンモニウムカリウム				1	
チオ硫酸ナトリウム				0.1	
チオンクワコール					
メルカプトヘンソチアゾール					0.1
ポリエチレンイミン *1					0.1
2,2-ヒドロキシノール					
トリプロトン					
ポリエチレングリコール *2					
5,5-ジメチルヒダントイン		50		50	
pH (KOH使用)	9.5	10.0	8.5	12.5	9.0
浴温 (℃)	30	60	30	30	30

*1: ポリエチレンイミン（分子量300）を使用

*2: ポリエチレングリコール（分子量2000）を使用

【0057】

* * 【表2】

成 分 (g/l)	実 施 例				
	6	7	8	9	10
硝酸銀	30	30	30	80	50
ピリジン					10
2-アミノピリジン			50		
ニコチン酸	200	200	200	300	350
α -ピコリン	50				
亜チル酸			0.0005	0.005	
酒石酸アンチモニルカリウム					1
チチ硫酸ナトリウム					0.1
チチンタリコール	2	0.5		0.5	
メルカプトベンゾチチゾール					
ポリエチレニイミン *1					
2,2-ピピリジン	0.1				
トリブチル			0.1		
ポリエチレングリコール *2			5	5	5
5,5-ジメチルピラントイン		50	50	100	20
pH (KOH使用)	11.0	10.0	10.0	9.0	9.0
浴温 (°C)	30	30	30	30	30

*1: ポリエチレニイミン(分子量300)を使用

*2: ポリエチレングリコール(分子量2000)を使用

【0058】形成されためっき皮膜の外観を下記表3及び4に示す。 ※【0059】

※ 【表3】

陰極電流密度 (A/dm ²)	実 施 例				
	1	2	3	4	5
0.5	半光沢	半光沢	光沢	半光沢	光沢
1.0	無光沢	半光沢	半光沢	半光沢	光沢
5.0	無光沢	半光沢	半光沢	半光沢	半光沢

【0060】

★ ★ 【表4】

15

16

陰極電流密度 (A/dm ²)	実 施 例				
	6	7	8	9	10
0.5	光沢	光沢	半光沢	光沢	半光沢
1.0	光沢	光沢	半光沢	光沢	半光沢
5.0	光沢	光沢	半光沢	半光沢	半光沢

【0061】実施例11

実施例9と同じめっき液を入れた電解浴中で、噴流装置を用いて15m/分の流速で試験片にめっき液を噴射し、液温50℃、陰極電流密度50A/dm²で10秒間電解を行なった。その結果、5.1μmの均一な半光沢皮膜が形成された。

【0062】以上の実施例1～11では、全てのめっき液において、被めっき物をめっき液に浸漬した際に銀の置換析出は生じなかった。また、銀めっき表面は均一であり、外観ムラは認められなかった。更に、各めっき液を4週間放置した後に同様のめっき試験を行ったところ、何れのめっき液も良好なめっき性能を示し、pHの変動、沈殿などは生じなかった。

【0063】比較例1

2-ヒドロキシエタンスルホン酸銀（銀として）20g/l、ヨウ化カリウム450g/l、N-ブチリデンスルファニル酸5g/lを含有し、水酸化カリウムを使用しpH4.8に調整した水溶液（めっき液）を用いて、試験片を陰極として揺動装置にて3m/分の速度で試験片を動かし、30℃で3A/dm²の電流密度で3分電解したところ、5.4μmの無光沢皮膜が析出したが、粗雑な外観であり、銀めっき表面に外観ムラが認められた。

【0064】比較例2

硝酸銀16g/l、5,5-ジメチルヒダントイン50g/l、塩化カリウム7.5g/lを含有し、水酸化カリウムを使用しpH9.5に調整した水溶液（めっき液）を用いて、試験片を陰極として揺動装置にて3m/分の速度で試験片を動かし、40℃で1A/dm²の電流密度で10分電解したところ、6.1μmの無光沢皮膜が析出したが、銀めっき表面に外観ムラが認められ

*た。

【0065】比較例3

10 硝酸銀60g/l、ヒダントイン200g/lを含有し、光沢度調整剤としてベンゼンスルフィン酸ナトリウム15g/lを添加し、水酸化カリウムを使用しpH10.5に調整した水溶液（めっき液）を用いて、試験片を陰極として揺動装置にて3m/分の速度で試験片を動かし、50℃で10A/dm²の電流密度で1分電解したところ、6.1μmの半光沢皮膜が析出したが、銀めっき表面に外観ムラが認められた。

【0066】比較例4

20 メタンスルホン酸銀（銀として）65g/l、コハク酸イミド180g/l、ホウ酸ナトリウム10g/lを含有し、添加剤として界面活性剤（Triton X-102）2g/lを使用し、水酸化カリウムを使用しpH8.5に調整した水溶液（めっき液）を用いて、試験片を陰極として揺動装置にて3m/分の速度で試験片を動かし、20℃で2A/dm²の電流密度で4分電解したところ、4.9μmの光沢皮膜が析出したが、銀めっき表面に外観ムラが認められた。また、このめっき液について4週間放置試験を行ったところ、pHの低下が認められ、一部沈殿の生成が認められた。

30 【0067】以上の結果から判るように、本発明の非シアン系銀めっき液を使用することにより、銅などの素材に置換析出を起こすことなく、密着性のある銀めっき皮膜を形成できる。また、このめっき液に特定の添加剤を配合することにより、無光沢から鏡面光沢まで任意の外観の皮膜を得ることができる。また、本発明のめっき液は、長期間に亘って安定しためっき性能を発揮できるものである。

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the additive for non-cyanogen system electrical-and-electric-equipment silver plating liquid and non-cyanogen system electrical-and-electric-equipment silver plating liquid, the silver plating approach, and a silver plating coat formation article.

[0002]

[Description of the Prior Art] Silver plating is widely used in the ornament object or the electronic industrial field for many years, and the plating liquid with which most contains cyanide ion has been used conventionally. However, since there is strong toxicity in a cyanide compound and a problem arises in processing of wastewater, management of a chemical, the safety management at the time of an activity, etc., caution is required for handling. For this reason, silver plating liquid of the non-cyanogen system which does not contain a cyanide compound is desired.

[0003] about non-cyanogen system silver plating liquid, since silver is noble metals and it is

[decompose in a bath, it is easy to produce precipitate, and a technical problem is in the stability of plating liquid and] easy to carry out the permutation deposit of the silver to raw materials, such as copper, a coat with adhesion obtains -- having -- being hard -- ** -- there is a fault to say.

[0004] In recent years, some non-cyanogen system silver plating liquid is proposed. For example, the plating liquid which blended the sulfanilic-acid derivative with the water solution containing organic sulfonic-acid silver, a silver nitrate, a silver chloride, and potassium iodide is reported by JP,5-75837,B. However, the coat in which this silver plating liquid is formed is mat, and since it needs to blend potassium iodide with a large quantity in order to maintain the stability and the conductivity of plating liquid, it has the fault that cost is dramatically high compared with the conventional cyanogen bath.

[0005] The plating liquid which blended the lubricating agent with the water solution containing inorganic-acid silver, a hydantoin compound, and an electrical conduction salt is reported to JP,6-330372,A. However, the coat formed from this plating liquid is mat, and the range which can be used is limited.

[0006] The plating liquid which blended the SURUFIN compound with the plating liquid indicated by above-mentioned JP,6-330372,A as a glossiness regulator further is indicated by JP,9-256185,A. From this plating liquid, although a semigloss coat is formed, it is easy to generate nonuniformity on the front face of a plating coat, and there is a fault that a satisfying appearance is hard to be acquired.

[0007] Furthermore, the plating liquid which blended the surfactant with the water solution containing organic sulfonic-acid silver salt, succinimid or its derivative, and a buffer is indicated by JP,7-166391,A. Although a gloss coat is formed from this plating liquid, it is easy to generate appearance nonuniformity and there is a fault that the main chelate component is unstable in liquid, pH which can be adapted is narrow, and moreover a bath life becomes short by hydrolysis etc.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The main objects of this invention are non-cyanogen system electrical-and-electric-equipment silver plating liquid which does not contain a cyanide compound, its

bath stability is good, and it is offering the electric silver plating liquid which can form the silver plating coat excellent in adhesion, an appearance, etc.

[0009]

[Means for Solving the Problem] this invention person came research in piles wholeheartedly in order to solve the trouble of the conventional technique like the above. Consequently, a fusibility silver compound and the plating liquid which contains pyridines as an active principle found out that the silver plating coat which whose bath life is long in a bath since the active principle is stable, silver moreover does not carry out a permutation deposit to raw material metals, such as copper, and has adhesion could be formed. Furthermore, when a specific additive is blended with this plating liquid, it came to complete this invention for it becoming possible for the smooth nature of a plating coat to improve and to form the silver plating coat of a very good appearance a header and here.

[0010] That is, this invention offers the following non-cyanogen system electrical-and-electric-equipment silver plating liquid, the additive for non-cyanogen system electrical-and-electric-equipment silver plating liquid, the silver plating approach, and a silver plating coat formation article.

[0011] (1) Non-cyanogen system electrical-and-electric-equipment silver plating liquid which consists of a water solution containing a fusibility silver compound and pyridines.

[0012] (2) Non-cyanogen system electrical-and-electric-equipment silver plating liquid given in the above-mentioned term 1 as which pyridines were chosen from a pyridine, pyridyl alcohol, aminopyridine, an alkyl (C1-C3) pyridine, pyridinecarboxylic acid, pyridine dicarboxylic acid, pyridine tricarboxylic acid, pyridine tetracarboxylic acid, pyridine sulfonic acids, and the amide derivative of a pyridine and which is a kind at least.

[0013] (3) The above-mentioned term 1 which carries out 0.1-100 g/l content and contains two mols or more of pyridines to one mol of complex ion by making a fusibility silver compound into the amount of silver metals, or non-cyanogen system electrical-and-electric-equipment silver plating liquid given in 2.

[0014] (4) Non-cyanogen system electrical-and-electric-equipment silver plating liquid given in either of the above-mentioned terms 1-3 which were furthermore chosen as the fusibility compound of at least a kind of metal chosen from As, Bi, Co, Cd, In, nickel, Pb, Pd, Se, Sb, Te, and Tl, polyamine compound, the annular nitrogen-containing compound, the sulfur compound, and the Nonion nature surfactant list from amino acid and which carry out 0.01 mg/l-10 g/l content of a kind at least.

[0015] (5) Non-cyanogen system electrical-and-electric-equipment silver plating liquid given in the above-mentioned term 4 as which polyamine compound was chosen from the salt of the acetic-acid derivative of ethylenediamine and ethylenediamine, and this acetic-acid derivative, and polyethyleneimine and which is a kind at least.

[0016] (6) Non-cyanogen system electrical-and-electric-equipment silver plating liquid given in the above-mentioned term 4 whose annular nitrogen-containing compound is a monocycle type [which contains at least one nitrogen atom as a constituent of a ring], or polycyclic-type compound.

[0017] (7) Non-cyanogen system electrical-and-electric-equipment silver plating liquid given in the above-mentioned term 4 as which the sulfur compound was chosen from a thiocyanate, a thiosulfate, thiourea, thiazoles, mercapto benzimidazoles, thioalcohols, thiocarboxylic acids, thio carbamic acid, thiosalicylic acid, and mercaptosuccinic acid and which is a kind at least.

[0018] (8) Non-cyanogen system electrical-and-electric-equipment silver plating liquid given in the above-mentioned term 4 as which amino acid was chosen from the alkali-metal salt of the alpha-amino acid and the alpha-amino acid and which is a kind at least.

[0019] (9) Non-cyanogen system electrical-and-electric-equipment silver plating liquid given in either of the above-mentioned terms 1-8 which contain 1-200g /of at least a kind of hydantoin compounds chosen from hydantoin, 1-methyl hydantoin, 1, 3-dimethylhydantoin, 5,5-dimethylhydantoin, 1-methylol-5,5-dimethylhydantoin, and allantoinl.

[0020] (10) The chelating agent for non-cyanogen system electroplating liquid which makes pyridines an active principle.

[0021] (11) The additive for non-cyanogen system electroplating liquid containing the fusibility compound of at least a kind of metal chosen from As, Bi, Co, Cd, In, nickel, Pb, Pd, Se, Sb, Te, and Tl,

hydantoin

polyamine compound, an annular nitrogen-containing compound, a sulfur compound, the fusibility silver compound that was chosen as the Nonion nature surfactant list from amino acid and that makes a kind an active principle at least, and pyridines.

[0022] (12) The silver plating approach characterized by electrolyzing a plated object as cathode at either of the above-mentioned terms 1-9 in the non-cyanogen system electrical-and-electric-equipment silver plating liquid of a publication.

[0023] (13) The silver plating coat formation article which electrolyzes a plated object into either of the above-mentioned terms 1-9 as cathode in the non-cyanogen system electrical-and-electric-equipment silver plating liquid of a publication, forms a silver plating coat, and is obtained.

[0024]

[Embodiment of the Invention] The non-cyanogen system electrical-and-electric-equipment silver plating liquid of this invention is a water solution which contains a fusibility silver compound and pyridines as an active principle. Into liquid, since the stability of an active principle is good, it is long lasting, and moreover, silver does not carry out a permutation deposit to raw material metals, such as copper, and this silver plating liquid can form the good silver plating coat of adhesion with electroplating. Moreover, since this plating liquid can form a gloss coat easily from semigloss by making bath temperature of plating liquid high even if it is the case where an additive is not blended, it can be used for a wide range application.

[0025] With the silver plating liquid of this invention, if it is a silver compound meltable in plating liquid as a fusibility silver compound, there is especially no definition and it can be used. As an example of such a fusibility silver compound, organic-acid silver, such as inorganic-acid silver, such as a silver nitrate and silver sulfate, silver acetate, silver tartarate, and organic sulfonic-acid silver, etc. can be mentioned. Moreover, the silver content water solution obtained by dissolving a silver oxide in the water solution containing an acid can also be used as a silver compound. a fusibility silver compound -- a kind -- independent -- or two or more sorts can be mixed and it can use. As a fusibility silver compound, inorganic-acid silver is desirable, and especially a silver nitrate has high solubility and is advantageous at the point that the plating liquid of a broad density range can be prepared.

[0026] In a plating bath, by acting as a silver chelate component and blending this, it fully complexes the complex ion under bath, stability becomes good, and pyridines can prevent generating of the permutation deposit of silver to raw materials, such as copper, or precipitate.

pyridinic

[0027] In this invention, as pyridines, into plating liquid, if meltable, especially, it can be used without definition and the various derivatives of a pyridine other than a pyridine can be used. As an example of pyridines, for example A pyridine; 2-pyridine methanol, 3-pyridine methanol, 4-pyridine methanol, 2, 6-pyridine dimethanol, 2-pyridine ethanol, 4-pyridine ethanol, 6-methyl-2-pyridine ethanol, Pyridyl alcohol, such as 5-ethyl-2-pyridine ethanol; 2-aminopyridine, 3-aminopyridine, 4-aminopyridine, 2, 3-diamino pyridine, Aminopyridine, such as 2, 5-diamino pyridine, 2, 6-diamino pyridine, 2 and 3, and 6-triamino pyridine; The alpha-picoline, beta-picoline, gamma-picoline, 2-ethylpyridine, 3-ethyl pyridine, 4-ethyl pyridine, 2-propylpyridine, 4-propyl pyridine, Alkyl (C1-C3) pyridines, such as 2, 4-lutidine, 2, 6-lutidine, and 2,4,6-collidine; Picolinic acid, the alkali metal (Na --) of pyridinecarboxylic acid, such as a nicotinic acid and an isonicotinic acid, and these pyridinecarboxylic acid K) -- pyridinecarboxylic acid [, such as a salt,]; -- a dog dam acid, quinolinic acid, and a lutidine acid -- Pyridine dicarboxylic acid, such as iso cinchomeronic acid, a dipicolinic acid, cinchomeronic acid, and dinicotinic acid, Pyridine dicarboxylic acid, such as an alkali-metal (Na, K) salt of these pyridine dicarboxylic acid; 2, 3, 5-pyridine tricarboxylic acid, Pyridine tricarboxylic acid, such as 2, 3, and 6-pyridine tricarboxylic acid, Pyridine tricarboxylic acid, such as an alkali-metal (Na, K) salt of these pyridine tricarboxylic acid; Pyridine tetracarboxylic acid, such as 2, 3, 4, and 6-pyridine tetracarboxylic acid, Pyridine tetracarboxylic acid, such as an alkali-metal (Na, K) salt of these pyridine tetracarboxylic acid; A pyridine-2-sulfonic acid, Pyridine sulfonic acids, such as a pyridine-3-sulfonic acid and a pyridine-4-sulfonic acid, Pyridine sulfonic acids, such as an alkali-metal (Na, K) salt of these pyridine sulfonic acids; A picolinic acid amide, The amide derivative of pyridines, such as nicotinamide, an isonicotinic-acid amide, and a pyridine-3-sulfonic-acid amide; 2-hydroxypyridine, Hydroxy pyridines, such as 3-

hydroxy pyridine, 4-hydroxy pyridine, 2, and 6-dihydroxy pyridine; 2-chloropyridine, Halogenation pyridines, such as 4-chloro pyridine and 2,6-dichloropyridine; pyridine aldehydes, such as a picoline aldehyde, a nicotine aldehyde, and an iso nicotine aldehyde, etc. can be used. these pyridines -- a kind -- independent -- or two or more sorts can be mixed and it can use. In this invention, a pyridine, pyridyl alcohol, aminopyridine, an alkyl (C1-C3) pyridine, pyridinecarboxylic acid, pyridine dicarboxylic acid, pyridine tricarboxylic acid, pyridine tetracarboxylic acid, pyridine sulfonic acids, the amide derivative of a pyridine, etc. are suitable especially as pyridines.

[0028] Especially the loadings of the fusibility silver compound in the plating liquid of this invention are not restrictive, and are [that what is necessary is just to set up suitably according to plating conditions etc.] usually usable as an amount of silver metals in the range where 0.1 - 100 g/l extent is large.

[0029] When performing silver plating by the barrel-plating approach, the rack plating approach, etc. especially using the plating liquid of this invention, as for the loadings of a fusibility silver compound, it is desirable to consider as 0.1 - 50 g/l extent as an amount of silver metals, and when adopting the high-speed plating approaches, such as jet plating, it is desirable as an amount of silver metals to consider as 20 - 100 g/l extent.

[0030] In the plating liquid of this invention, if there are too few loadings of a silver compound, since it may become difficult for deposit effectiveness to fall and to obtain predetermined thickness, a deposit coat may moreover become coarse and constraint will arise in a working condition, it is not desirable. On the other hand, if the concentration of a silver compound is too high, since the amount of carrying out of the silver compound from plating liquid will increase, it is not economically desirable.

[0031] As for the loadings of pyridines, it is desirable to consider as about two mols or more to one mol of complex ion under plating bath, and it is more desirable to consider as about four mols or more. Since it does not fully complex silver when there are too few loadings of pyridines, and it becomes easy to produce the permutation deposit of silver to raw materials, such as copper, and it becomes easy to generate precipitate and the stability of plating liquid falls, it is not desirable. What is necessary is for there to be especially no definition and to be able to carry out to the solubility of the pyridines to be used, in order for the stability of plating liquid to improve so that there are many loadings about the upper limit of the loadings of pyridines, but just to usually consider as the amount of about 20 mols or less used to one mol of complex ion, since the amount of carrying out from plating liquid will increase at the time of plating, if the concentration of pyridines is too high.

[0032] with the silver plating liquid of this invention, it was further chosen out of fusibility metallic compounds, the Nonion nature surfactant, polyamine compound, a sulfur compound, an annular nitrogen-containing compound, and amino acid as an additive if needed -- a kind can be blended at least. Each of these components can raise more the appearance of the plating coat formed by serving to raise the smooth nature of a deposit coat and blending these components, and even if they is the cases that the solution temperature of plating liquid is low, they becomes possible [forming the good plating coat of gloss]. For this reason, by adjusting the class of these components, loadings, etc. suitably, the large range of the specular gloss is covered from semigloss, and the appearance of a plating coat can be adjusted easily.

[0033] What is necessary is just to use the fusibility compound of at least a kind of metal chosen from As, Bi, Co, Cd, In, nickel, Pb, Pd, Se, Sb, Te, and Tl as fusibility metallic compounds. As a class of fusibility compound, the mineral salt of a sulfate, a nitrate, etc., an oxide, a hydroxide, etc. can be illustrated. these fusibility metallic compounds -- a kind -- independent -- or two or more sorts can be mixed and it can use. Especially, the fusibility compound of metals, such as As, Bi, Se, Sb, and Te, is desirable.

[0034] As an Nonion nature surfactant, if meltable in plating liquid, it can be especially used without definition. As an Nonion nature surfactant, a 11 or more-about thing is suitable for HLB, and it can mention a polyethylene glycol (molecular weight: 1000-10000), polyoxyethylene alkylphenol, a polyoxyethylene styrene-ized phenol, a polyoxypropylene polyoxyethylene polymer (molecular weight: 1000-5000), etc. as an example. the Nonion nature surfactant -- a kind -- independent -- or two or more sorts can be mixed and it can use. *nonionic surfactant*

[0035] As polyamine compound, ethylenediamine, diethylenetriamine, Ethylenediamine, such as triethylenetetramine, tetraethylenepentamine, and pentaethylenehexamine The acetic-acid derivative of ethylenediamine, such as ethylenediaminetetraacetic acid, diethylenetriamine pentaacetic acid, and triethylenetetramine 6 acetic acid, ethylenediamine, such as an alkali-metal (Na, K) salt of this acetic-acid derivative, and derivative; -- polyethyleneimine, such as polyethyleneimine (molecular weight: 100-10000), -- it can use -- these components -- a kind -- independent -- or two or more sorts can be mixed and it can blend. Especially, polyethyleneimine (molecular weight: 100-10000) is suitable.

[0036] As an annular nitrogen-containing compound, a monocycle type [which contains at least one nitrogen atom as a constituent of a ring], or polycyclic-type compound can be used. as the example of such a compound -- triazole [, such as imidazole-derivatives; triazoles, such as an imidazole, 1-methyl imidazole, 2-methylimidazole, and benzimidazole, 1 and 2, and 3-benzotriazol,]; -- 2, 2, - bipyridyl; o-phenanthroline, etc. can be illustrated. Benzimidazole benzotriazol, a bipyridyl, o-phenanthroline, etc. are especially suitable. an annular nitrogen-containing compound -- a kind -- independent -- or two or more sorts can be mixed and it can use.

2,2-bipyridyl
-dyl

[0037] As a sulfur compound, thiocyanate; sodium thiosulfates, such as a potassium thiocyanate and a sodium thiocyanate, Thiosulfates, such as potassium thiosulfate; Thiourea derivative; thiazoles, such as thiourea and ethylenethiourea, Aminothiazole, benzothiazole, mercaptobenzothiazole, These alkali-metal (Na, K) salts, the cyclohexylamine salt of mercaptobenzothiazole, The acetic-acid derivative of mercaptobenzothiazole, its alkali-metal (Na, K) salt, The propionic-acid derivative of mercaptobenzothiazole, its alkali-metal (Na, K) salt, The propane sulfonic-acid derivative of mercaptobenzothiazole, its alkali metal (Na, K), thiazoles [, such as benzothiazolylsulfenamide derivatives, such as N-cyclohexyl-2-benzothiazolylsulfenamide,]; -- mercapto benzimidazole [, such as 2-mercapto benzimidazole,]; -- a thioglycol -- Thiodiglycol, dithio diethylene glycol, thio propanol, CHIOH propanol, Thioalcohols, such as JICHIOH propanol; Thioglycolic acid, thiodiglycolic acid, Thiocarboxylic acids, such as dithio diglycolic acid, a thio propionic acid, thiodipropionic acid, and dithio dipropionic acid, Thiocarboxylic acids, such as an alkali-metal (Na, K) salt of these thiocarboxylic acids; dithiocarbamic acid; thiosalicylic acid, such as diethyldithiocarbamic acid and its alkali-metal (Na, K) salt, mercaptosuccinic acid, etc. can be illustrated. a sulfur compound -- a kind -- independent -- or two or more sorts can be mixed and it can use. Among these sulfur compounds, a thiocyanate, a thiosulfate, thiourea, ethylenethiourea, mercapto benzimidazole, mercaptobenzothiazole, thioalcohols, a thio propionic acid, dithio dipropionic acid, diethyldithiocarbamic acid, thiosalicylic acid, mercaptosuccinic acid, etc. are suitable especially.

[0038] It is suitable to use alpha-amino acid, such as an alkali-metal (Na, K) salt of alpha-amino acid, such as annular alpha-amino acid including cyclic structures, such as a ring and heterocycle, oxy-alpha-amino acid, and sulfur-containing alpha-amino acid, and these alpha-amino acid, as amino acid. As an example of these amino acid, cysteine derivatives, such as a tyrosine, a proline, hydroxyproline, a thio proline, a phenylalanine, a methionine, a cystine, a cysteine, cysteine methyl ester, cysteine ethyl ester, and acetylcysteine, a histidine, a tryptophan, threonine, a serine, etc. can be mentioned. amino acid -- a kind -- independent -- or two or more sorts can be mixed and it can use. Among these amino acid, a histidine, a tryptophan, etc. are suitable especially.

[0039] The additive chosen from fusibility metallic compounds, the Nonion nature surfactant, polyamine compound, a sulfur compound, an annular nitrogen-containing compound, and amino acid has a kind independent or the case where precipitate will generate if it becomes superfluous although two or more sorts can be mixed, it can use and it can blend to the solubility of each compound, and is not economically desirable. For this reason, as for the upper limit of the total quantity of the loadings of the above-mentioned additive component, considering as 10 g/l extent is desirable. Moreover, what is necessary is just to carry out the loadings of each component to more than 0.01 mg/l extent, in order to fully produce the blending effect of these components. As for the loadings of at least a kind of component chosen from the fusibility metallic compounds from these points, the Nonion nature surfactant, polyamine compound, the annular nitrogen-containing compound, the sulfur compound, and the amino acid derivative, it is desirable to consider as 0.01 mg/l - 10 g/l extent.

[0040] The effectiveness of especially a large thing of raising the glossiness of a plating coat among the above-mentioned components is fusibility metallic compounds, polyamine compound, a sulfur compound, an annular nitrogen-containing compound, etc.

[0041] The silver plating liquid, i.e., the fusibility silver compound, and pyridines of above-mentioned this invention are contained as an active principle. The need is accepted. Furthermore, fusibility metallic compounds, the Nonion nature surfactant, polyamine compound, In the non-cyanogen system electrical-and-electric-equipment silver plating liquid which blended at least a kind of additive chosen from an annular nitrogen-containing compound, a sulfur compound, and amino acid The need is accepted. As an auxiliary component Furthermore, hydantoin, 1-methyl hydantoin, At least a kind of hydantoin compound chosen from 1, 3-dimethylhydantoin, 5,5-dimethylhydantoin, 1-methylol-5,5-dimethylhydantoin, and allantoin can be blended. These hydantoin compounds act as a chelate component during a plating bath, and serve to raise the bath stability of plating liquid further.

[0042] Although especially the loadings of a hydantoin compound are not limited, it is desirable to consider as 1 - 200 g/l extent.

[0043] About the approach of preparing the silver plating liquid of this invention, although there is especially no definition, when a silver compound is added, it dissolves and the pH value made contemptuous glance-like usually adjusts in the water solution which dissolved pyridines, it can obtain stable plating liquid.

[0044] What is necessary is to immerse a plating object into plating liquid and just to energize this as cathode according to a conventional method, in order to galvanize using the non-cyanogen system electrical-and-electric-equipment silver plating liquid of this invention.

[0045] Carrying out to six or more is desirable, and since it does not fully complex a silver compound, and pH of plating liquid has the inclination for silver to carry out a permutation deposit at raw materials, such as copper, and to become easy to generate precipitate, and for the stability of plating liquid to fall, it is not [be / if / less than this,] desirable. It is desirable to usually be referred to as 14 or less-about pH from points, such as an ease of liquid management, on the other hand, although especially the upper limit of pH is not limited. What is necessary is just to usually adjust the approach of adjusting pH of plating liquid, using hydroxylation alkali (Na, K), although there is especially no definition.

[0046] About the bath temperature of plating liquid, since there is an inclination for silver deposit effectiveness to fall at low temperature and concentration management of level control etc. becomes complicated by evaporation of liquid at an elevated temperature, it is desirable to consider as about 10-80 degrees C.

[0047] If it galvanizes by making bath temperature into 40 degrees C or more especially, even if it is the case where the above-mentioned specific additive component is not blended, the gloss of a silver plating coat can improve and a gloss coat can be obtained from semigloss to arbitration. Therefore, even if it is a fusibility silver compound and the plating liquid with which only pyridines contain ** as an active principle, the plating coat of the appearance of the arbitration which has gloss from semigloss can be formed only by adjusting plating conditions. Moreover, although solution temperature can form the plating coat which has at least less than 40 degrees C of good gloss with the plating liquid which blended the additive component mentioned above, the plating coat which has the therefore more good gloss of raising solution temperature can be formed.

[0048] Cathode current density is good to consider as about two 0.05 - 10 A/dm, when it can set up suitably and performs usual rack plating or a usual barrel plating by the plating approach. Although most deposit effectiveness of this invention plating liquid is 100%, since the time amount for obtaining required thickness becomes long, it is not desirable in working efficiency in less than two 0.05 A/dm. Moreover, in two or more 10 A/dm, it becomes easy to generate a poor appearance, like a deposit coat becomes coarse.

[0049] Moreover, when performing the plating approach of performing strong liquid floating like the jet plating used for the partial plating of electronic parts etc., and the so-called high-speed plating, it is usable to still higher current density, and can consider as about two 10 - 100 A/dm current density.

[0050] As an anode plate, in order to control fluctuation of the silver concentration under bath, it is

desirable to use the silver plate of fusibility. When using an insoluble Ti/Pt electrode etc., since analysis management becomes [the silver concentration under bath] being easy to change complicated, it is not desirable.

[0051] With this invention plating liquid, there is especially no definition about a plated object, and a good silver plating coat can be formed to the various articles made into the object of silver plating from the former. As an object of typical silver plating, the objects, such as the improvement in fanciness of accessories etc. and the bonding disposition up of electronic parts for a contact surface, are mentioned, for example. Let copper, a copper alloy, etc. be substrate metals by part for the contact surface of electronic parts in many cases that what is necessary is just what has conductivity like [construction material / of the substrate of silver plating] the conventional silver plating. Moreover, as usual, when aiming at an ornament, silver plating may be performed, after forming a copper-plating coat etc. as substrate plating.

[0052]

[Effect of the Invention] The silver plating liquid of this invention is the high plating liquid of the safety which does not contain a harmful cyanide compound, and it can form the good silver plating coat excellent in adhesion, corrosion resistance, abrasion resistance, etc., without bath stability being good and moreover, silver carrying out a permutation deposit to raw materials, such as copper. Furthermore, when a specific additive is blended with this plating liquid, the appearance of a plating coat can be made more into fitness, and the silver plating coat of the appearance of the arbitration from mat to the specular gloss can be formed easily.

[0053] Moreover, when a hydantoin compound is blended, bath stability improves more.

[0054]

[Example] Below an example is shown and this invention is further explained to it at a detail.

[0055] The 2.5x2.5cm copper plate which ground one to example 10 front face is used as a plated object. After being immersed for 2 minutes at 50 degrees C into alkaline immersion cleaning liquid (brand name: ace clean 850, made in Okuno Drug industry), Cathode-current-density 5 A/dm² performs electrolytic degreasing for 30 seconds at a room temperature in alkaline cathode electrolytic-degreasing liquid (brand name: the top cleaner E, made in Okuno Drug industry). Subsequently, after being immersed for 10 seconds at the room temperature into 5% sulfuric-acid water solution and performing acid activity, silver plating was performed using the silver plating liquid of each presentation shown in the following table 1 and a table 2. Moving a plated object the rate for 3m/using splash equipment, silver plating was performed until it became 5-micrometer thickness by three kinds of cathode current density, 0.5 A/dm², 1.0 A/dm², and 3.0 A/dm².

[0056]

[A table 1]

成 分 (g / l)	実 施 例				
	1	2	3	4	5
硝酸銀	20	40	30	30	30
ピリジン	50				20
2-アミノピリジン			50		
ニコチン酸		300	200	200	300
α -ピコリン	50				
亜チル酸			0.001		
酒石酸アンモニウム				1	
チオ硫酸ナトリウム				0.1	
チオシクロリコール					
メルカプトヘキサチオール					0.1
ポリエチレンイミン *1					0.1
2,2-ビスピリジン					
トリプトファン					
ポリエチレングリコール *2					
5,5-ジメチルヒクソイン		50		50	
pH (KOH使用)	9.5	10.0	8.5	12.5	9.0
浴温 (°C)	30	60	30	30	30

* 1 : ポリエチレンイミン (分子量 300) を使用

* 2 : ポリエチレングリコール (分子量 2000) を使用

[0057]

[A table 2]

成 分 (g/l)	実 施 例				
	6	7	8	9	10
硝酸銀	30	30	30	80	50
ピリジン					10
2-アミノピリジン			50		
ニコチン酸	200	200	200	300	350
α -ピコリン	50				
亜チル酸			0.0005	0.005	
酒石酸アンチモンカリウム					1
チオ硫酸ナトリウム					0.1
チオシクロリコール	2	0.5		0.5	
メルカプトヘキサチオソール					
ポリエチレンイミン *1					
2,2-ヒドロキシ	0.1				
トリプトファン			0.1		
ポリエチレングリコール *2			5	5	5
5,5-ジメチルピタソイン		50	50	100	20
pH (KOH使用)	11.0	10.0	10.0	9.0	9.0
浴温 (°C)	30	30	30	30	30

* 1 : ポリエチレンイミン (分子量 300) を使用

* 2 : ポリエチレングリコール (分子量 2000) を使用

[0058] The appearance of the formed plating coat is shown in the following tables 3 and 4.

[0059]

[A table 3]

陰極電流密度 (A/dm ²)	実 施 例				
	1	2	3	4	5
0.5	半光沢	半光沢	光沢	半光沢	光沢
1.0	無光沢	半光沢	半光沢	半光沢	光沢
5.0	無光沢	半光沢	半光沢	半光沢	半光沢

[0060]

[A table 4]

陰極電流密度 (A / d m ²)	實 施 例				
	6	7	8	9	10
0.5	光沢	光沢	半光沢	光沢	半光沢
1.0	光沢	光沢	半光沢	光沢	半光沢
5.0	光沢	光沢	半光沢	半光沢	半光沢

[0061] In the electrolytic bath into which the same plating liquid as example 11 example 9 was put, plating liquid was injected to the test piece using jet equipment by the 15m rate of flow for /, and electrolysis was performed for 10 seconds by 50 degrees C of solution temperature, and cathode-current-density 50 A/dm². Consequently, the 5.1-micrometer uniform semigloss coat was formed.

[0062] In the above examples 1-11, in no plating liquid, when immersed in plating liquid, the permutation deposit of silver produced the plated object. Moreover, the silver plating front face is uniform and appearance nonuniformity was not accepted. Furthermore, when the same plating trial was performed after leaving each plating liquid for four weeks, any plating liquid showed the good plating engine performance, and fluctuation of pH, precipitate, etc. did not produce it.

[0063] 20g [l.] example of comparison 12-hydroxy ethane-sulfonic-acid silver (as silver), 5g [l.] potassium iodide 450 g/l and N-butyridene sulfanilic acid is contained. Although the 5.4-micrometer mat coat deposited when the test piece was moved the rate for 3m/with splash equipment by having used the test piece as cathode using the water solution (plating liquid) adjusted to pH4.8 using the potassium hydroxide and it electrolyzed with the current density of 3 A/dm² at 30 degrees C for 3 minutes It is a coarse appearance and appearance nonuniformity was accepted in the silver plating front face.

[0064] Although the 6.1-micrometer mat coat deposited when example of comparison 2 silver-nitrate 16 g/l, 5,5-dimethylhydantoin 50 g/l, and potassium chloride 7.5 g/l were contained, the test piece was moved the rate for 3m/with splash equipment by having used the test piece as cathode using the water solution (plating liquid) adjusted to pH9.5 using the potassium hydroxide and it electrolyzed with the current density of 1 A/dm² at 40 degrees C for 10 minutes, appearance nonuniformity was accepted in the silver plating front face.

[0065] Contain example of comparison 3 60g [l.] silver nitrate, and hydantoin 200 g/l, and benzenesulfonic acid sodium 15 g/l is added as a glossiness regulator. Although the 6.1-micrometer semigloss coat deposited when the test piece was moved the rate for 3m/with splash equipment by having used the test piece as cathode using the water solution (plating liquid) adjusted to pH10.5 using the potassium hydroxide and it electrolyzed with the current density of 10 A/dm² at 50 degrees C for 1 minute Appearance nonuniformity was accepted in the silver plating front face.

[0066] Example of comparison 4 methansulfonic-acid silver (as silver) 65 g/l, succinimid 180 g/l, Contain sodium-borate 10 g/l and surfactant (Triton X-102) 2 g/l is used as an additive. Although the 4.9-micrometer gloss coat deposited when the test piece was moved the rate for 3m/with splash equipment by having used the test piece as cathode using the water solution (plating liquid) adjusted to pH8.5 using the potassium hydroxide and it electrolyzed with the current density of 2 A/dm² at 20 degrees C for 4 minutes Appearance nonuniformity was accepted in the silver plating front face. Moreover, when the shelf test was performed for four weeks about this plating liquid, lowering of pH was accepted and generation of precipitate was accepted in part.

[0067] A silver plating coat with adhesion can be formed without causing a permutation deposit for raw materials, such as copper, by using the non-cyanogen system silver plating liquid of this invention so that the above result may show. Moreover, the coat of the appearance of arbitration can be obtained from mat to the specular gloss by blending a specific additive with this plating liquid. Moreover, the plating liquid of this invention can demonstrate the plating engine performance continued and stabilized at the long period of time.

[Translation done.]

* * NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Non-cyanogen system electrical-and-electric-equipment silver plating liquid which consists of a water solution containing a fusibility silver compound and pyridines.

[Claim 2] Non-cyanogen system electrical-and-electric-equipment silver plating liquid according to claim 1 with which pyridines were chosen from a pyridine, pyridyl alcohol, aminopyridine, an alkyl (C1-C3) pyridine, pyridinecarboxylic acid, pyridine dicarboxylic acid, pyridine tricarboxylic acid, pyridine tetracarboxylic acid, pyridine sulfonic acids, and the amide derivative of a pyridine and which is a kind at least.

[Claim 3] Non-cyanogen system electrical-and-electric-equipment silver plating liquid according to claim 1 or 2 which carries out 0.1-100 g/l content and contains two mols or more of pyridines to one mol of complex ion by making a fusibility silver compound into the amount of silver metals.

[Claim 4] Furthermore, the fusibility compound of at least a kind of metal chosen from As, Bi, Co, Cd, In, nickel, Pb, Pd, Se, Sb, Te, and Tl, polyamine compound, an annular nitrogen-containing compound, a sulfur compound, non-cyanogen system electrical-and-electric-equipment silver plating liquid according to claim 1 to 3 that was chosen as the Nonion nature surfactant list from amino acid and that carries out 0.01mg-10 g/l content of a kind at least.

[Claim 5] Non-cyanogen system electrical-and-electric-equipment silver plating liquid according to claim 4 with which polyamine compound was chosen from the salt of the acetic-acid derivative of ethylenediamine and ethylenediamine, and this acetic-acid derivative, and polyethyleneimine and which is a kind at least.

[Claim 6] Non-cyanogen system electrical-and-electric-equipment silver plating liquid according to claim 4 whose annular nitrogen-containing compound is a monocycle type [which contains at least one nitrogen atom as a constituent of a ring], or polycyclic-type compound.

[Claim 7] Non-cyanogen system electrical-and-electric-equipment silver plating liquid according to claim 4 with which the sulfur compound was chosen from a thiocyanate, a thiosulfate, thiourea, thiazoles, mercapto benzimidazoles, thioalcohols, thiocarboxylic acids, thio carbamic acid, thiosalicylic acid, and mercaptosuccinic acid and which is a kind at least.

[Claim 8] Non-cyanogen system electrical-and-electric-equipment silver plating liquid according to claim 4 with which amino acid was chosen from the alkali-metal salt of the alpha-amino acid and the alpha-amino acid and which is a kind at least.

[Claim 9] Non-cyanogen system electrical-and-electric-equipment silver plating liquid according to claim 1 to 8 which contains 1-200g /of at least a kind of hydantoin compounds chosen from hydantoin, 1-methyl hydantoin, 1, 3-dimethylhydantoin, 5,5-dimethylhydantoin, 1-methylol-5,5-dimethylhydantoin, and allantoinl.

[Claim 10] The chelating agent for non-cyanogen system electroplating liquid which makes pyridines an active principle.

[Claim 11] The additive for non-cyanogen system electrical-and-electric-equipment silver plating liquid containing the fusibility compound of at least a kind of metal chosen from As, Bi, Co, Cd, In, nickel, Pb,

Pd, Se, Sb, Te, and Tl, polyamine compound, an annular nitrogen-containing compound, a sulfur compound, the fusibility silver compound that was chosen as the Nonion nature surfactant list from amino acid and that makes a kind an active principle at least, and pyridines.

[Claim 12] The silver plating approach characterized by electrolyzing a plated object as cathode in non-cyanogen system electrical-and-electric-equipment silver plating liquid according to claim 1 to 9.

[Claim 13] The silver plating coat formation article which electrolyzes a plated object as cathode, forms a silver plating coat, and is obtained in non-cyanogen system electrical-and-electric-equipment silver plating liquid according to claim 1 to 9.

[Translation done.]

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.